

タンタル蒸着膜の陽極酸化

熊谷泰爾・犬飼清男・鈴木義教

工学部 電子工学科

1. 序 論

集積回路技術において、特に容量、抵抗などの受動素子は薄膜方式がモノリシック方式に比較して優れていることはよく知られていることである。

タンタル金属 (Ta) は、これらの素子材料として、早くからその優れた性質が着目され、たとえば、抵抗素子としてはその窒化物が信頼性が良く、また、安定であることから薄膜集積回路抵抗素子としての主流を占めつつある。^{(1),(2)}

ここでは、薄膜容量素子としても優れた諸性質が期待できる上記タンタル薄膜を電子ビーム蒸着によって製作し、比較的緻密な皮膜を作ると考えられている有機弱酸による陽極酸化によって、タンタル・ペントオキサイド (Ta_2O_5) を形成し、さらに、Ta-Ta₂O₅-Al 構造の容量素子を構成させ、酸化条件と容量素子の電気的諸性質、すなわち、漏洩抵抗、比抵抗、耐圧を調べた結果について報告する。

2. Ts-Ta₂O₅-Al 薄膜素子の諸性質

2. 1 ガラス基板

基板として軟質のスライドガラスを $13 \times 40 \text{ mm}^2$ に切り、つぎのような操作でガラス表面の不純物を取り除いた。

(a)、中性洗剤および純水で洗い、(b)、1 N-NaOH 溶液に24時間、その後、1 N-HNO₃ 溶液に10~15時間浸す。(c)、純水で洗った後、超音波洗浄を行なう。(d)、アルコールのソックスレー装置中で蒸留乾燥し、ただちにベルジャー中に入れる。

2. 2 タンタル電子ビーム蒸着

タンタル (Ta) は、融点が 2996°C で、タングステンに次ぐ高融点金属であり、古くから知られているように、その蒸気は強いゲッタ作用を有しているので、通常の高真空装置で作られたタンタル蒸着薄膜は、蒸気過程における真空槽内の残留ならびに吸収ガスによる汚染が著しいとされている。⁽³⁾ それゆえ、本研究の Ta 蒸着膜は超高真空電子ビーム蒸着装置*を用いて製作したものである。Ta は神戸製鋼製、純度 99.9% up の $1 \text{ mm}\phi$ のワイヤーを一回の蒸着毎に 1 グラムずつ使用した。蒸発源-基板間の距離は約 110mm

*(NEC製VI-42型超高真空蒸着装置内にE型電子銃(E-Gun)を設けたものである。)本装置は大気圧より 10^{-2} Torr 迄はモレキュラシーブ13Xを内蔵するフォアライントラップを通じて排気し、後50 l/sイオンポンプ、チタンサブリメーションポンプで排気した。ベルジャーはガラス。到達真空度は外付のB-Aゲージで約 $7 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 。(イオンポンプ電源による真空度指数はこれより約一桁良い)まで確認して行なったものである。

である。基板ガラスは、軟質スライドガラスで大きさ $40 \times 13 \text{ mm}^2$ のものを三個並べて、各々のガラス中央に $34 \times 4 \text{ mm}^2$ の長方形の面積に蒸着されるようにマスキングして電子ビーム蒸着を行なった。まず、装置内を熱し十分にガス出しを行ない、真空度が $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ に達した後、ガラス基板を熱し、ガス出しをする。さらにその後、徐々に E-Gun の電子衝撃電流を上げ、Ta 内、ならびに E-Gun 上面のつば表面のガス出しを十分に行ない蒸着に備える。なお、Ta は E-Gun 電流 200 mA 前後で溶け、ガス出しは $150 \sim 200 \text{ mA}$ で行なった。

蒸着時間に対する膜厚の関係の測定は、蒸着膜構造を一定とするため、電子衝撃条件を $2.8 \sim 3 \text{ KV}$, 400 mA と定めて行なった。得られた結果を第1図に行す。図中の点線がこの平均的な関係を示すと考え、蒸着速度は、 250 Å/min となる。一般に膜厚が 4000 Å を越えると、ガラス—タンタル薄膜間の剝離を生じやすく、付着膜厚が厚いほど基板ガラスの屈曲が目立ち、薄膜—ガラス間に強い応力の存在することがわかった。

したがって、容量素子製作に際しては、このような効果が比較的小さい $2500 \sim 3000 \text{ Å}$ の膜厚を選んで行なった。

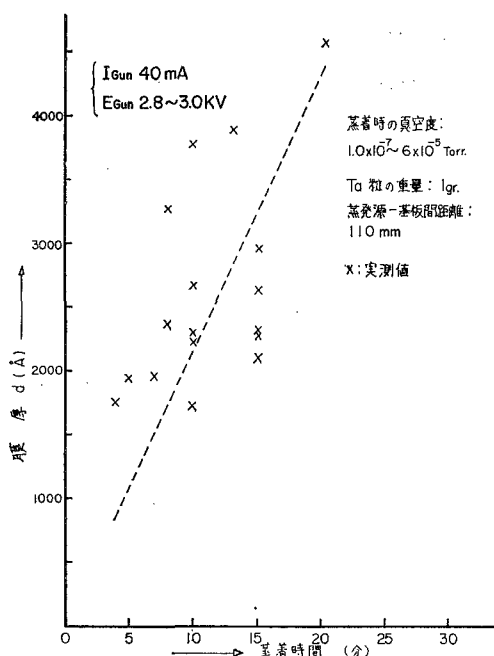
2.3 陽極酸化法

ガラス基板上に形成した Ta 薄膜を、炭素棒を陰極として陽極化成を行なった。陽極酸化の方法は、定電流化成、続いて定電圧化成を行なった。定電流化成においては、化成電流密度を一定に保つと、時間に対して、電極間電圧が直線的に上昇し、所望の化成電圧に達したときに、定電圧電源に切換え、最終電流値に達したところで化成を止めた。

本実験における電解液は、特に緻密で均一な膜を得る目的で酒石酸アンモニアを用いた。この溶液は3%酒石酸にアンモニア水を加えて pH を調整し、次の順序で条件を変え試料を作り、電気的諸特性への影響を調べた。

(a)、化成電圧—Ta₂O₅ 膜厚(容量)成長の関係：この関係は膜厚成長が、ファラデーの法則に従って成長する場合には化成液に関係なく一定であるが、一般に、陽極酸化材料や化成液に溶出、溶解性の強い材料を含むときは成立せず、実験的に確認する必要がある。

(b)、容量の電気的特性におよぼす化成最終電流値の影響：液温 20°C , pH 5.0, 化成電



第1図 E型電子銃によるTaの蒸着時間—蒸着膜厚の関係

流密度 1 mA/cm^2 とし、化成電圧 20V, 30V について化成を行なった。この場合、最終電流値を $50 \mu\text{A}$, $20 \mu\text{A}$, $5 \mu\text{A}$, $2 \mu\text{A}$, $1 \mu\text{A}$ に選び、この耐圧、漏洩抵抗に対する影響を調べた。

(c), 容量の電気的特性におよぼす pH 値の影響：液温 20°C , 化成電流密度 1 mA/cm^2 とし、pH を 2.0, 4.0, 5.0, 6.0 に変化させて行なった。この場合、化成電圧は 20V, 30V とした。なお、pH の調整には試験紙を用いた。

(d), 容量の電気的特性におよぼす初期化成電流密度の影響：液温 20°C , pH 5.0, 化成電圧 20V, 30V とし、化成電流密度 0.5 mA/cm^2 , 1.0 mA/cm^2 , 1.54 mA/cm^2 , 2.3 mA/cm^2 で化成を行なった。この場合および前記 (a), (c) の場合の最終電流値はすべて $1 \mu\text{A}$ である。

2. 4 対電極の形成

所定の陽極酸化を行ない、ガラス基板を蒸留水洗浄した後、別真空槽に移し、Ta 蒸着膜と交叉する幅 4 mm の長方形パターンを四つもつマスクによって Al を蒸着し、一つのガラス基板に有効面積 $4 \times 4 \text{ mm}^2$ の薄膜容量素子 4 個を形成した。

2. 5 測定

2. 5. 1 膜厚

インピーダンスブリッジを用いて、試料のインピーダンス、および位相を 1 KHz の正弦波によって測定し、次式により容量膜厚を換算した。

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\omega C} &= Z \sin \phi \\ C &= \frac{1}{2\pi f} = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \\ d &= 2\pi f \epsilon \epsilon_0 Z \sin \phi \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで、Z：インピーダンス

ϕ ：位相角 (rad.)

$\epsilon = 27$: Ta_2O_5 の比誘電率

d：膜厚

S = 16 mm^2 : 実効面積

2. 5. 2 Ta 陽極酸化膜の漏洩抵抗 (比抵抗)

測定には直流定電源と X-Y レコーダーとを用いた。漏洩抵抗は、V-I 特性が原点においてほとんど対称なので、V-I 特性の原点における勾配から求めた。

比抵抗 ρ を

$$\rho = \frac{RS}{d} \quad (2)$$

ここで、R：漏洩抵抗
と定義する。

2. 6 陽極酸化膜の実験結果ならびに 考察

(a), 化成電圧と Ta_2O_5 膜厚との関係

第2図は Ta 蒸着膜にいろいろな化成電圧のもとで陽極酸化を施し, 化成電圧 (V_a)- Ta_2O_5 膜厚 (d) の関係を実験的に求めた結果である。膜厚約 2100\AA までは, その相関はきれいな直線性を示し, 成長膜厚 d (\AA) は

$$d = 17V_a + 10 \quad [\text{\AA}] \quad (3)$$

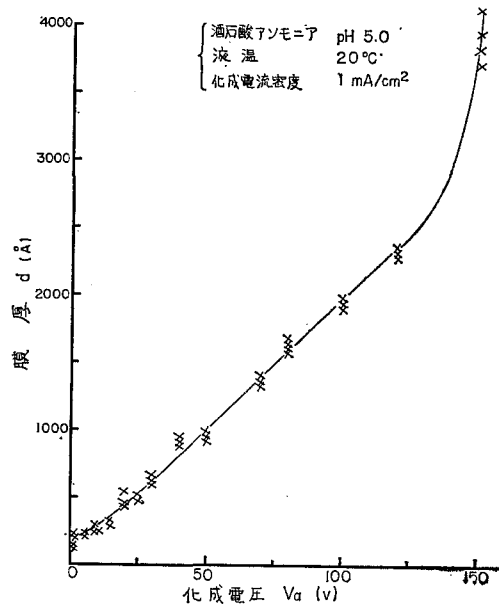
で与えられ, 稀酸等を用いた代表的陽極酸化法による結果と一致する。⁽⁴⁾ しかし 3000\AA を越えるとこの直線関係が成立しなくなる。Ta コンデンサは実用容量素子として, 化成電圧は約 350V 程度の膜厚まで利用できるといわれているが,⁽⁴⁾ その場合, 比較的厚い膜における膜厚成長過程が, 膜厚の薄い初期成長過程と異なるためと考えられる。

第3図は, 化成電圧と単位容量(単位面積当りの容量値)の関係の実験結果を示したもので, アルミナ容量素子⁽⁴⁾と比較して, 大きな単位容量値が得られる。

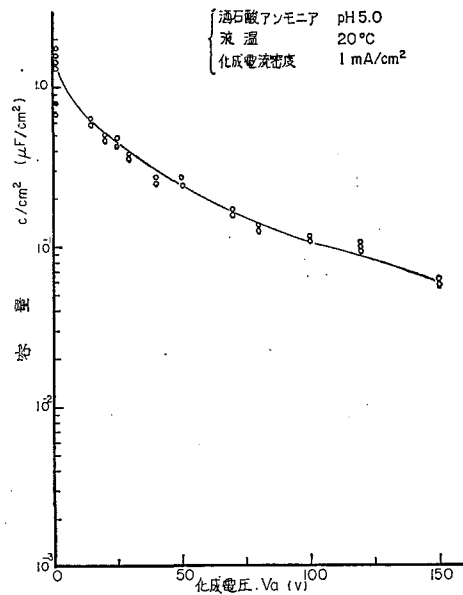
(b), 漏洩抵抗

薄膜容量素子の漏洩抵抗は, $\tan\delta$ で知られる容量の良さの一指数に関係している。

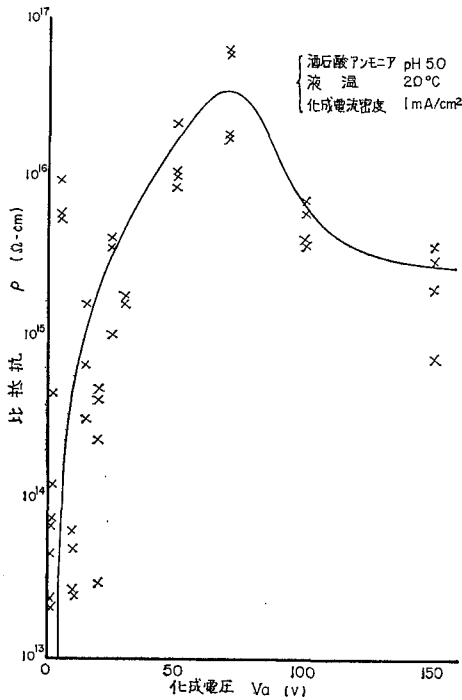
しかし, 他の材料, 構造寸法の異なる薄膜素子と比較するのに適切なパラメータが定義されていないので, それぞれ異なった表現法で比較されている。⁽⁴⁾ ここではまず, 膜厚の影響を考慮に入れた比抵抗 ρ ((2)式)と陽極酸化膜厚(化成電圧)との関係を求めよう。この実験結果を第4図に示した。



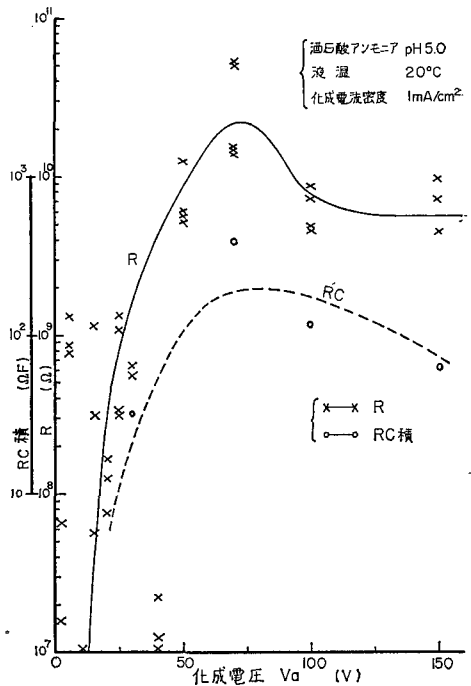
第2図 化成電圧- Ta_2O_5 膜厚の関係



第3図 化成電圧-単位容量の関係



第4図 化成電圧と比抵抗の関係



第5図 化成電圧-漏洩抵抗およびRC 積の関係

ρ が化成電圧の低い領域で急激に小さくなるのは、この領域では酸化膜が薄いので、酸化膜厚がたとえ高い絶縁性（固有抵抗）を有していても、漏洩電流がトンネル電流やショットキー効果など絶縁層固有の導電性よりはむしろ、その膜厚や金属-酸化層界面障壁高だけに影響を受ける伝導性に支配されるためと考えられる。

したがって、膜厚が増加するに従って ρ は急激に増加するが、膜厚が 2000\AA 附近で飽和し、それ以後はむしろ比抵抗は低下し、一定値に近づく傾向を示す。比抵抗最大点を生ずる理由は不明であるが、少なくとも化成電圧 100V 、すなわち 2000\AA （第2図参照）以上の膜厚では、その漏洩抵抗は金属電極界面障壁よりは酸化層固有の伝導性によって定まることを示している。すなわち、陽極酸化によって膜厚が成長するため、ある程度酸化膜の構造不整を生じて、酸化膜の伝導性が増し陽極酸化を促進する酸化物構造となり、膜厚の成長を続けるものと考えられる。

一般に、容量の大きい薄膜コンデンサを得ようとすると面積を広くせざるを得ない。一方、このため漏洩抵抗 R は増加し、容量 C の良さが低下するため、 RC (Ω -Farad) 積の値を薄膜容量の良さの一指数とする試みがある。^{(4), (5)} 第5図に漏洩抵抗と RC 積の膜厚依存性を示した。

R は(2)式によって比抵抗 ρ と酸化膜厚 d に関係する。 d はほぼ V_a に比例して増加するが、 ρ は第4図に示されるように、 V_a に対して指数関数的な激しい変化を示すため、ほぼ第4図に類似した化成電圧依存性を示す。

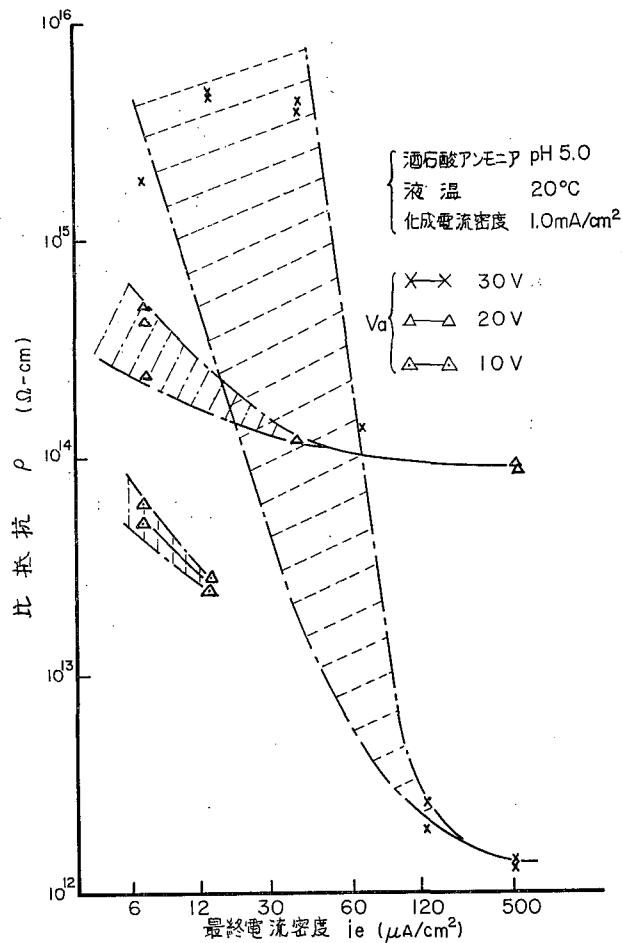
この図より、RC 積は10~100で漏洩抵抗を余り小さくしない容量使用法として、 Ta_2O_5 膜厚は1000Å以上が好ましく、したがって、使用可能な容量上限値が存在すると思われる。

(c), 酸化最終電流値の影響

2.3 に述べたように、この陽極酸化法における酸化手順は、定電流一定電圧酸化過程の組合せ操作によっている。定電圧酸化過程では、酸化電流の時間変化は時間に対し指数関数的な減少を示すから、適当な時間で打切る必要がある。指数関数的減少度は極めて大きいから、一般に化成終了時は経験的に処理されている。⁽⁴⁾ 定電流化成電流密度を一定 (1 mA/cm^2) とし、所定の化成電圧のもとで、定電圧化成の最終電流密度 i_e ($\mu\text{A/cm}^2$) と比抵抗 ρ との関係を実験的に求めた結果を第6図に示す。化成電圧は10, 20, 30V, 最終電流密度は各々 $6.25 \sim 317\mu\text{A/cm}^2$ の間を数点選んで行なった。この結果から次の諸点が判明した。

a), 化成電圧の大小に関係なく、最終電流密度が小さいほど比抵抗、すなわち漏洩抵抗が小さい。特に、膜厚が厚

いほど漏洩抵抗の相違が生じ、しかも、いずれの化成電圧の膜でも最終電流密度を $0.25\mu\text{A/cm}^2$ 以下とすれば、一層漏洩の少ない酸化膜が得られる傾向を示している。本実験における化成過程では、たとえば、pH 5.0の化成液を使用し、化成電圧 $V_a = 20\text{V}$ の場合、最終電流密度 $6.25\mu\text{A/cm}^2$ に達する定電圧化成の所要時間は約60分であって、化成電圧(すなわち膜厚)が増加するに従い、所要時間もより長くなる⁽⁶⁾ 薄膜容量素子を作る際用いられる実用的陽極酸化法では、このように長時間化成する例はあまり聞かないが、特に漏洩が少なく、耐圧の高い電気的特性を必要とするときは、最終電流値をできるだけ小さくする必要があることを示すものである。



第6図 陽極酸化最終電流密度-酸化膜比抵抗の関係

b), この実験で, 同じ化成最終電流で作られたいろいろな膜厚をもつ容量素子について比較した場合, 化成電圧を高くし, 酸化膜厚が厚くなるに従って漏洩抵抗は増大する。すなわち, 前記のように膜厚の薄い場合, Ta_2O_5 固有の伝導性より, 界面障壁や膜厚自身に影響される伝導性のため比抵抗が低く, 膜厚が増加するに従って伝導性が Ta_2O_5 固有の比抵抗で決定づけられ, 比抵抗値がほぼ飽和するものと考えられ, また, 最終電流値の大きい所で比抵抗が低いのは, 化成が不十分で膜中の Ta^+ イオン, O^- イオンなどによる不純物, また, 膜構造の不整による伝導性の増加などによると考えられる。

(d), その他

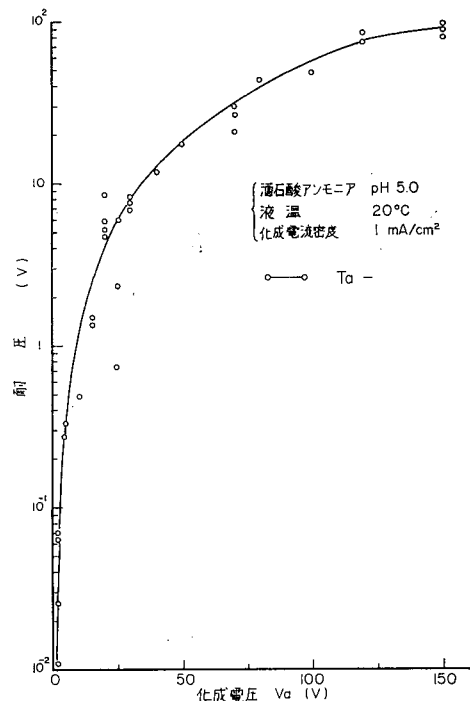
i), 容量の電気的特性におよぼす pH 値の影響: pH 値を増加させれば, 陽極酸化にあずかるイオン濃度によって, 所定の化成の終了する時間は短縮できる。すなわち測定した pH 値の範囲内で pH が電気的特性に与える影響は認められなかった。

ii), 容量特性におよぼす初期化成電流の影響: $0.5\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 3\text{mA}/\text{cm}^2$ の実験範囲では, 容量素子の電気的特性に与える影響は殆んど認める事ができなかった。

iii), 耐圧: 薄膜容量素子の耐電圧の定義ははっきりしていない。電極材料によっても影響をうける。⁽⁴⁾ ここでは, $1\mu\text{A}$ ($6.25\mu\text{A}/\text{cm}^2$) を流すに必要な印加電圧で耐圧を定義し, 測定した結果を第 7 図に示す。

零点における電圧-電流特性の傾斜が, やや非対称なので, Ta に負電圧を与えた (Ta-) 特性の領域での傾斜から求めた。電界強度でいえば, ほぼ $0.6 \times 10^6 \text{V}/\text{cm}$ の値を示し, 膜厚が薄くなるに従ってその値は減少する。

iv), その他: 耐湿性, その他の効果も調べたが, 殆んど特性に影響はなく, アルミナ容量素子と比較すれば⁽⁷⁾, たとえば, 大気中に長時間放置してもその前後で容量値の変化が殆んどないといってもよく, 優れた性質をもつものと考えられる。



第 7 図 化成電圧-耐電圧の関係

3. 結 論

E 型電子銃と超高真空イオンポンプを用い, 電子ビーム蒸着によって Ta 蒸着膜を形成し, 酒石酸アンモニウム化成液による Ta 陽極酸化膜の諸性質を薄膜容量素子としての見地から, 実験的に検討した。その結果, 蒸着 Ta 薄膜の酸化処理過程が電気的特性に与える一,三の問題点,すなわち, 膜厚 2000\AA 附近までは, i) 膜厚は化成電圧に比例して成長する。ii) 膜比抵抗は膜厚が大きくなるに従って増大するが, 上記膜厚附近で最大値

をもち、これ以上膜厚を大きくすると膜の比抵抗が減少する。

iii), この比抵抗値, 耐圧の増加を計るには, 最終電流値をできるだけ小さくえらぶべきである, などの諸点が明らかにされた。ここで検討を加えた容量素子に関する諸性質は, 実用的立場からはごく一部の基本的問題ではあるが, 極めて重要な問題である。

Ta-Ta₂O₅-Metal の薄膜容量素子構造の対電極(Metal)としては, 現在, Au, Pd が標準的材料と考えられており, Al は比較的高温で Ta₂O₅ と反応し, 実用的素子ではあまり使用されない。⁽⁴⁾ しかし, 本研究の範囲では Al を対電極材料として用いても Ta₂O₅ 膜に与える影響は殆んど無視してよい。筆者の一人の経験では, 特に, 素子寿命, 信頼性の見地からすれば, 薄膜集積回路素子に用いられる陽極酸化法には多くの問題が残されているので,⁽⁸⁾ 今後さらに検討を重ねる予定である。

4. 文 献

- (1) 織田, 岡本: スパッタリングと薄膜集積回路の現状, 信学誌, **51**, No. 7, 489 (1968)
- (2) D. A. MacLeae et. al, : Tantalum Integrated Circuits, Bell Lab. Record, **44** No. 9, 304 (1966)
- (3) 吉崎他: タンタル蒸着膜の製作条件と電気的特性, 薄膜委員会資料 (1967-2)
- (4) 菅田他編: 混成集積回路, 工業調査会 (1968)
- (5) T. K. Lakshman; et. al, : Sputter Titanium Oxide Films for Micro Electronic Applicaton, IEEE Trans., **Cp11**, No. 2, 14 (1964)
- (6) 佐藤(仁), 佐藤(和克): 山形大学工学部電子工学科卒業論文, 昭和43年3月
- (7) 安達他: Al-Al₂O₃-Au 薄膜ダイオードの雰囲気効果, 応物講演予稿集 3aA 9 (昭40-10)
- (8) 熊谷他: アルミニウム薄膜のプラズマ陽極酸化, 応講演予稿集 8pF5 (昭40-10)

Anodic Oxidation of Tantalum Evaporated Films

Yasuji KUMAGAI, Kiyoo INUKAI and Yoshinori SUZUKI

Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering

For the purpose of an application to the thin film integrated devices, anodic oxide films of Tantalum evaporated film were experimentally investigated in detail.

Thin film Tantalum capacitor was fabricated as follows: Tantalum wire of 1 gr. weight was evaporated from E-type electron gun in the ultra high vacuum system having an ion and a sublimation pump. Tantalum thin films were anodized with 3% Ammonium tartrate under various conditions and were covered by aluminium vacuum deposited films.

Then, this Ta-Ta₂O₅-Al thin film capacitor was studied mainly in its electrical characteristics such as an experimental relation between the capacitance and the thickness of oxide films, an influence of leakage resistance on anodic oxidizing conditions, and its voltage breakdown characteristics.